

申請日期	91 年 2 月 27 日
案 號	91103661
類 別	2014 6/6 6/30

A4  
C4

591138

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	聚醣纖維及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 加藤仁一郎 (2) 森田徹 (3) 谷口龍
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國宮崎縣延岡市櫻園町三四東旭公寓三三三
	住、居所	(2) 日本國宮崎縣延岡市高美山町三三八一八三 (3) 日本國宮崎縣延岡市櫻園町二五番地櫻園公寓四四一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 ( 地區 )	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2001 年 2 月 27 日	2001-052718	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2001 年 9 月 11 日	2001-274563	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

## 聚酮纖維及其製造方法)

含有  $-CH_2CH_2-CO-$  所示之酮單位做為主要重覆單位，且極限粘度為  $0.5 \text{ dl/g}$  以上，結晶定向度為  $90\%$  以上、密度為  $1.300 \text{ g/cm}^3$  以上、彈性率為  $200 \text{ cN/dtex}$  以上、熱收縮率為  $-1 \sim 3\%$  之聚酮纖維。此類聚酮纖維為高強度、高彈性率，並且耐疲勞性、加工性、耐熱性、尺寸安定性、及接黏性優良，故於輪胎織布、皮帶、軟管、繩索等要求高度耐疲勞性的領域中可適用。

## 英文發明摘要(發明之名稱：POLYKETONE FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

Disclosed are polyketone fibers which contain a ketone unit represented by  $-CH_2CH_2-CO-$  as a main repeating unit, and have an intrinsic viscosity of not less than  $0.5 \text{ dl/g}$ , a crystal orientation of not less than  $90\%$ , a density of not less than  $1.300 \text{ g/cm}^3$ , an elastic modulus of not less than  $200 \text{ cN/dtex}$ , and a heat shrinkage of  $-1$  to  $3\%$ . The polyketone fibers are high in strength and elastic modulus, and excellent in fatigue resistance, processability, heat resistance, dimensional stability, and, besides, adhesion, and, therefore, can be applied to the fields which require high fatigue resistance, such as tire cords, belts, hoses, ropes, etc.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

裝

## 五、發明說明( 1 )

### 技術領域

本發明為關於聚酮纖維及該聚酮纖維之製造方法。更詳言之，關於輪胎織布、皮帶、軟管、繩索等要求高度耐疲勞性之領域中亦可應用的聚酮纖維、及製造該聚酮纖維之方法。

### 背景技術

已知將一氧化碳和乙烯、丙烯等之烯烴，使用鈀和鎳等之過渡金屬錯合物做為觸媒進行聚合，則可取得一氧化碳與烯烴為實質上完全交互共聚之聚酮（工業材料、12月號、第5頁、1997年）。又，許多研究者進行將聚酮使用做為產業材料用纖維的檢討，期待活用聚酮之高強度及高彈性率、及高溫下及尺寸安定性、接黏性、耐蠕變性優良之特性，特作成撚絲繩索型態之聚酮纖維應用做為輪胎織布和皮帶等之加固纖維的複合材料用纖維。

聚酮若熔融則易熱交聯，故於纖維化時，應用濕式紡紗為佳。特別，具有優良力學特性之實質上僅由一氧化碳和乙烯所構成之聚酮（聚（1-氧基伸丙基）之纖維為易熱交聯，故熔融紡紗極為困難，實質上，僅可以濕式紡紗。

將聚酮予以濕式紡紗時，所使用之溶劑已知有六氟異丙醇和間-甲苯酚、間苯二酚／水等酚系溶劑、間苯二酚／碳酸酯等有機溶劑（特開平2-112413號公報、特開平4-228613號公報、特表平7-

## 五、發明說明( 2 )

5 0 8 3 1 7 號公報) 。但是，使用此些溶劑經由濕式紡紗所得之纖維為易原纖化，且使用做為產業材料上之耐疲勞性及加工性不夠充分。又，此些溶劑為毒性和可燃性高，於作成工業規模之紡紗設備上，具有對於溶劑之毒性和可燃性必須進行龐大對策之缺點。

又，提案使用於特定濃度之氯化鋅、溴化鋅等之鹵化鋅或溴化鋰、碘化鋰、硫代氰酸鋰等之含鋰鹽之水溶液中溶解聚酮之聚酮溶液予以紡紗之方法( W O 9 9 / 1 8 1 4 3 、 U S P 5 9 5 5 0 1 9 ) 。此些水溶液為較廉價且毒性亦少，為優良之非可燃性聚酮溶劑。又，此文獻中，揭示實驗室之單絲纖維為達成所謂 1 . 5 G P a 之強度。但是，當本發明者等人追試時，將使用此溶劑所得之纖維作成產業材料用所必要的多絲纖維型態時，難以達成超過 1 . 5 G P a 的強度，更且使用做為產業材料上之耐疲勞性及加工性不夠充分。又，亦難於毛茸和縫紗少之狀態下安定紡紗。

檢討公知之紡紗方法所得之聚酮纖維的耐疲勞性及加工性不充分之原因，結果得知先前的聚酮纖維為具有皮芯構造，表面部雖為緻密，但中心部為稀疏。即，纖維內部稀疏之構造難以纖維型式表現高度之強度、彈性率，於捻轉、熱處理、編織等之加工時，和實際使用做為產業材料用時之壓縮和伸長之重覆上纖維無法承受，引起強度和伸度降低且疲勞性和加工性變成不充分。因此，若根據本發明者等人其後之檢討，則得知此類皮芯構造為於凝固階段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

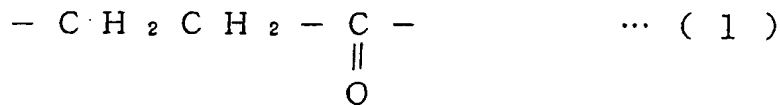
中之纖維表面和內部之凝固速度不同。於凝固階段中，凝固浴之液為由纖維表面往內部滲透且令纖維固化，故於纖維之表面部和中心部之凝固速度產生差異。

因此，若可製造具有均勻且緻密內部構造之聚酮纖維，則成為耐疲勞性和加工性優良物質之可能性高，但以往幾乎完全未進行此類檢討，而具有均勻且緻密內部構造之纖維則仍未取得。

本發明之第一目的為在於提供具有均勻且緻密構造之聚酮纖維，藉此，提供高強度、高彈性率、耐疲勞性、加工性、耐熱性、尺寸安定性優良且特別適於產業材料用之聚酮纖維。又，本發明之第二目的為在於提供製造此類聚酮纖維之方法。

#### 發明之揭示

即，本發明之聚酮纖維為由含有下述式 ( 1 ) 所示之酮單位做為主要重覆單位之聚酮所構成，極限粘度為  $0.5 \text{ dl/g}$  以上、結晶定向度為  $90\%$  以上、密度為  $1.300 \text{ g/cm}^3$  以上、彈性率為  $200 \text{ cN/dtex}$  以上、熱收縮率為  $-1 \sim 3\%$ 。



又，本發明之聚酮纖維為將  $0 \sim 150^\circ\text{C}$  之溫度範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

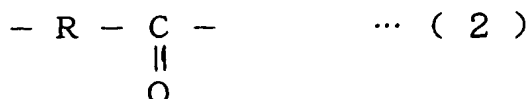
線

## 五、發明說明 ( 4 )

中具有相分離溫度之聚酮溶液予以濕式紡紗則可製造。

用以實施發明之最佳型態

首先，說明關於構成本發明聚酮纖維之聚酮。此類聚酮為含有上述式 ( 1 ) 所示之酮單位做為主要的重覆單位。尚，於本發明中，式 ( 1 ) 以外之重覆單位，例如下述式 ( 2 ) 所示之酮單位相對於全重覆單位亦可含有未滿 15 莫耳 %。



式 ( 2 ) 中，R 為乙烯以外之碳數 1 ~ 30 個之有機基，可例示例如丙烯、丁烯、1-苯基乙烯等。此些氫原子之一部分或全部亦可經鹵素基、酯基、醯胺基、羥基、醚基所取代。當然，R 亦可由二種以上之有機基所構成，例如，亦可由丙烯與 1-苯基乙烯混合存在。

但，若增加式 ( 1 ) 以外之重覆單位之份量，則聚酮纖維之強度、彈性率、標度安定性、耐熱性降低，故較佳為式 ( 1 ) 之酮單位相對於全重覆單位為 97 莫耳 % 以上，且更佳為 98 莫耳 % 以上，再佳為 99 莫耳 %。本發明中，聚酮纖維僅由式 ( 1 ) 所示之酮單位 ( 相對於全重覆單位 100 莫耳 % ) 所構成為最佳。

又，此些聚酮視需要亦可含有抗氧化劑、自由基抑制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明( 5 )

劑、其他聚合物、消光劑、紫外線吸收劑、難燃劑、金屬肥皂等之添加劑。

本發明之聚酮纖維為極限粘度為  $0.5 \text{ dl/g}$  以上、較佳為  $1 \sim 20 \text{ dl/g}$ 、更佳為  $2 \sim 10 \text{ dl/g}$ 、特佳為  $3 \sim 8 \text{ dl/g}$ 。極限粘度未滿  $0.5 \text{ dl/g}$  則分子量過低，且聚酮纖維之強度和耐疲勞性不能稱為充分。又，因為凝固紗之物性（強度、伸度）為變低，故於紡紗時和乾燥時，延拉時多發生毛茸和斷紗等之工程上之麻煩。另一方面，關於極限粘度之上限雖無特別限制，但極限粘度若超過  $20 \text{ dl/g}$ ，則聚合反應耗費時間，或者於纖維製造時難令聚酮均勻溶解，對於紡絲性和纖維物性亦造成不良影響。

本發明之聚酯纖維為結晶定向度為  $90\%$  以上、較佳為  $95\%$  以上，更佳為  $97\%$ 。結晶定向度為未滿  $90\%$  時，分子鏈之定向不夠充分，且纖維之強度、彈性率、耐疲勞性及尺寸安定性不能稱為充分。

本發明之聚酮纖維為密度為  $1.300 \text{ g/cm}^3$  以上，較佳為  $1.310 \text{ g/cm}^3$  以上、更佳為  $1.320 \text{ g/cm}^3$  以上。密度為未滿  $1.300 \text{ g/cm}^3$  之聚酮纖維為纖維中具有空隙，並且進行皮芯構造，故缺乏緻密性，且耐疲勞性差。關於密度之上限，由耐疲勞性之觀點而言以  $1.350 \text{ g/cm}^3$  以下為佳。

本發明之聚酮纖維為彈性率為  $2000$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明( 6 )

c N / d t e x 以上。由產業材料、尤其是必須具有剛性之輪胎織布、皮帶、軟管、繩索等用途中可表現充分性能之觀點而言，則以具有 250 c N / d t e x 以上之彈性率為佳，且較佳為 300 c N / d t e x 以上，最佳為 400 c N / d t e x 以上。關於彈性率之上限，由耐疲勞性之觀點而言以 1000 c N / d t e x 以下為佳。

本發明之聚酮纖維為於 150℃ 中之熱收縮率為 -1 ~ 3%，較佳為 -1 ~ 1.5%、更佳為 0 ~ 1.5% 以下、特佳為 0 ~ 1%。熱收縮率若超過 3% 則加工時和使用時之製品尺寸變化變大，引起製品品位和品質之降低。另一方面，於熱收縮率未滿 -1% 之情形中亦發生同樣之問題。

本發明之聚酮纖維為最大熱收縮應力為 0.01 ~ 0.7 c N / d t e x 為佳，且較佳為 0.01 ~ 0.6 c N / d t e x，更佳為 0.02 ~ 0.5 c N / d t e x，最佳為 0.03 ~ 0.3 c N / d t e x。熱收縮應力若過高，則捲取時易引起彎曲，且由捲線機拔取筒子困難，於加工時和使用時受熱時，收縮且於製品型態上產生歪斜，且有時視情況而變形造成製品性能顯著降低。另一方面，若最大熱收縮應力過低，則加工時無法以熱定型進行型態固定，且於製品成形時具有易發生鬆弛之問題。

本發明之聚酮纖維為纖維之單紗膠著率為 30% 以下為佳，且較佳為 20% 以下，更佳為 10% 以下。此處，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

所謂「單紗膠著率」為依下述式定義之值。

單紗膠著率(%) =  $\{ 1 - (\text{表現之單紗數} / \text{單絲數}) \} \times 100$  式中，所謂「表現之單紗數」為指於黑色硬紙板上將聚酮纖維以粉筆輕輕磨擦20回令纖維解開，並以100倍之放大鏡計數纖維數，並將膠著且無法分開者視為1根單紗並且計數單紗數。評估為進行3回，並以其平均值視為(表現之單紗數)。若以具體例說明，例如，使用具有10個孔數之噴紗頭所製造之纖維中，若以2根單紗膠著者有2組，則單紗數為10，表現之單紗根數為8，單紗膠著率為20%，單紗膠著率若變大，則纖維加捻時之強度保持率(捻紗後之強度除捻紗前之強度之值)之降低大，且多發生單紗斷紗等之使用做為輪胎織布等產業材料用之纖維時，無法充分發揮纖維本來之性能。

本發明之聚酮纖維由改善耐疲勞性之方面而言，則以390T/m之捻轉時的強度保持率為50%以上為佳。更佳為60%以上，再佳為70%以上。

於本發明之聚酮纖維中，纖維中所含之Pd、Zn元素量之和相對於纖維重量為50ppm以下為佳。聚酮纖維中存在各種來自聚合纖維和溶劑之金屬殘留物，特別以Pd和Zn為對於強度、彈性率之表現、耐疲勞性和耐熱性造成不良影響，故減少其總和為佳。Pd、Zn元素量之和為30ppm以下為更佳，且再佳為10ppm以下。

本發明之聚酮纖維由充分表現做為產業材料之觀點而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

言，以具有  $7 \text{ cN} / \text{d tex}$  以上之強度為佳，較佳為  $14 \text{ cN} / \text{d tex}$  以上，更佳為  $17 \text{ cN} / \text{d tex}$ 。若使用後述本發明之製造方法，則亦可表現所謂超強纖維強度之  $17.6 \text{ cN} / \text{d tex}$  以上之強度。

關於本發明聚酮纖維之纖度並無特別限制，但單紗纖度通常為  $0.01 \sim 10 \text{ d tex}$  為佳。聚酮纖維由保持高度力學物性之觀點而言，單紗纖度為  $0.5 \sim 10 \text{ d tex}$  為較佳，且更佳為  $0.7 \sim 3 \text{ d tex}$ ，特佳為  $0.7 \sim 1.8 \text{ d tex}$ 。又，關於總纖度亦無特別限制，但通常為  $5 \sim 30000 \text{ d tex}$ ，於使用做為產業資材用上，以  $100 \sim 5000 \text{ d tex}$  為佳。

本發明之聚酮纖維於形狀亦無任何限制，可為長纖維（絲纖維）、短纖維、紙漿狀之纖維等之任一形狀。長纖維中，視需要亦可加入交纏和捻轉，且由捲繞之捲裝的解舒性和加工之容易度而言，交纏度為  $1 \sim 1000$  為佳。又，於短纖維中之纖維長度雖無特別限制，但由紡紗之加工性的好處而言，通常為  $0.5 \sim 300 \text{ mm}$ ，視需要可為每  $30 \text{ mm}$  捲縮 1 個以上、較佳為  $1 \sim 30$  個。又，截面形狀為圓、三角、橢圓、飯糰狀，且異形度（截面之外接圓與內接圓之比）可為 1.1 以上之任意的異形截面。

本發明之聚酮纖維為纖維－纖維間動摩擦係數（以下簡述為  $\mu$ ）為  $0.01 \sim 3.0$  為佳，較佳為  $0.1 \sim 2.7$ ，更佳為  $0.1 \sim 2.5$ 。 $\mu$  未滿  $0.01$ ，則纖維－纖維間之動摩擦過小且於捻轉工程中引起滑動，無法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

對纖維賦與充分的捻轉數。又， $\mu$  若大於 3 . 0，則即使賦與下列所述之整理劑亦令纖維－纖維間之動摩擦過大，於捻轉工程中易對纖維造成損傷，其結果易令耐疲勞性降低。

於本發明之聚酮纖維中，爲了令  $\mu$  作成上述範圍，可於纖維表面附著整理劑。整理劑之附著量相對於纖維重量爲以 0 . 2 ~ 7 重量 % 爲佳，更佳爲 0 . 5 ~ 3 . 5 重量 %，更佳爲 0 . 7 ~ 1 . 5 重量 %。整理劑對於纖維上之附著量未滿 0 . 2 重量 %，則提高耐摩損性之效果變小。又，若超過 7 重量 %，則纖維行走時之阻力變成過大，且整理劑爲附著至輥、熱板、導桿等並且將其污染。當然，整理劑亦可一部分滲入纖維內部。

此處所謂之整理劑爲指將纖維表面、或纖維表面及纖維表層部附著之液狀或固體狀之纖維表面狀態予以改質之藥劑。關於本發明所使用之整理劑種類並無特別限制，但可由下列化合物 ( i ) ~ ( i i i ) 所組成群中選出至少一種做爲必須成分，且必須成分之合計量爲整理劑全體之 3 0 ~ 1 0 0 重量 % 爲佳。

( i ) 分子量 3 0 0 ~ 2 0 0 0 之酯化合物

( i i ) 礦物油

( i i i )  $R^1 \cdot O \cdot (CH_2CH_2O)_n \cdot (CH(CH_3)CH_2O)_m \cdot R^2$

此處， $R^1$ 、 $R^2$  爲氫原子、碳數 1 ~ 5 0 個之有機基， $n$ 、 $m$  爲 1 ~ 5 0 0。環氧乙烷單位與環氧丙烷單位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

可為嵌段共聚或為無規共聚。

令此類整理劑附著至聚酮纖維，則可於聚酮纖維表面形成強固的油膜，且因為此油膜使得纖維表面光滑，故即使進行捻轉亦不會令纖維於短時間磨損。

更且，為了對纖維賦與制電性，亦可令加工劑含有 0.5 ~ 20 重量 % 範圍之公知磷酸鹽、亞磷酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽。

其後，說明本發明聚酮纖維之製造方法。

本發明者等人發現不使用凝固浴液由纖維表面開始滲透令纖維固化之先前凝固方法，而為使用將高溫下為一相但於低溫下則成為二相之特定溫度範圍中具有相分離溫度之聚酮溶液，首先放置於比相分離溫度更高溫度，其後對相分離溫度以下之低溫凝固浴吐出之方法，令聚酮膠化，取得至內部為止具有緻密且均勻構造之聚酮纖維。

即，本發明之聚酮纖維為含有上述式 ( 1 ) 所示之酮單位做為主要的重覆單位，且分子量分佈為 1.6、Pd 量為 50 ppm 以下之聚酮及溶解聚酮之溶劑所構成，將 0 ~ 150 °C 溫度範圍中具有相分離溫度之聚酮溶液予以濕式紡紗則可製造。更具體而言，將此類聚酮溶液作成比相分離溫度更高之溫度，其次押出至比相分離溫度更低溫度之凝固浴中，形成纖維狀物後，由該纖維狀物中將溶解聚酮之一部分或全部之溶劑除去，延拉後，捲取則可製造。

首先，說明紡紗所用之聚酮（以下，稱為「原料聚酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

」 ) 。

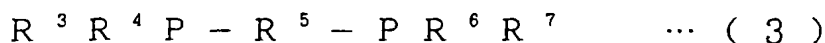
原料聚酮之化學構造 ( 單體組成 ) 爲如上說明。

又，原料聚酮之極限粘度由所得聚酮纖維之強度、耐疲勞性方面而言，以  $1 \text{ dl} / \text{g}$  以上爲佳，由兼具延拉性而言，則以  $2 \sim 20 \text{ dl} / \text{g}$  爲佳。更佳爲  $4 \sim 20 \text{ dl} / \text{g}$ ，最佳爲  $4 \sim 10 \text{ dl} / \text{g}$ 。

原料聚酮：分子量分佈必須爲  $1 \sim 6$ 。若大於  $6$ ，則即使急冷至比相分離溫度更低溫度亦令溶液狀態至凝膠狀態爲止之時間變長，其結果因凝固液而產生部分的相分離，故纖維內部之構造難充分均勻，所得纖維之強度和彈性率、耐疲勞性無法充分提高。較佳爲  $1 \sim 4$ ，更佳爲  $1 \sim 3$ ，最佳爲  $1 \sim 2$ 。

原料聚酮中所含之  $\text{Pd}$  元素量爲相對於纖維重量必須爲  $50 \text{ ppm}$  以下。若超過  $50 \text{ ppm}$ ，則聚酮溶液之熱安定性降低。較佳爲  $30 \text{ ppm}$  以下，更佳爲  $10 \text{ ppm}$  以下，於本發明中，期望儘可能接近  $0 \text{ ppm}$ 。

關於原料聚酮之製造方法可使用公知之方法，或將其予以修正使用。例如，令一氧化碳與乙烯和丙烯等之烯烴，於含有第  $9$ 、 $10$  族過渡金屬化合物、下述式 (  $3$  ) 所示之磷系二座配位基、及  $\text{pKa}$  爲  $4$  以下之酸於觸媒下聚合、合成。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

( 式中， $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  分別獨立為碳數 1 ~ 30 個之有機基， $R^5$  為碳數 2 ~ 5 個之有機基 )

第 9、10 族過渡金屬化合物可列舉鈮、鎳、鈷等，但由聚合活性之觀點而言則以鈮為特佳。為了使用做為觸媒，可使用羧酸鹽、特別為醋酸鹽為佳。

又，關於磷系二座配位基為上述式 ( 3 ) 之  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  之至少一個為經取代苯基，此苯基為對於結合之磷元素之鄰位置含有 1 個以上烷氧基為佳。具體而言，以鄰 - 甲氧苯基、鄰 - 乙氧苯基為佳。若使用未取代苯基，則分子量分佈有時變大。又，連結 2 個磷原子之  $R^5$  為伸丙基為佳。

p K a 為 4 以下之酸可列舉硫酸、三氟醋酸、二氟醋酸、三氯醋酸、對 - 甲苯磺酸等。

於甲醇、乙醇等等低級醇中，添加第 9、10 族過渡金屬化合物、上述式 ( 3 ) 所示之磷系二座配位基、及 p K a 為 4 以下之酸之陰離子所構成之觸媒，並於此溶液中導入一氧化碳和烯烴則可進行聚合。一氧化碳和烯烴之莫耳比為 5 : 1 ~ 1 : 5 為佳。使用做為觸媒之第 9、10 族過渡化合物由觸媒活性之觀點而言，聚合所用之烯烴每 1 莫耳以相當  $10^{-8} \sim 0.1$  莫耳量之金屬元素量為佳。尤其，相對於所得聚酮總重量之 Pd 量為 50 p p m 以下，設定第 9、10 族過渡金屬化合物之裝入量，則可達成本發明目的為佳。又，由聚合活性之觀點而言，則磷系二座配位基為第 9、10 族過渡金屬化合物每 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

莫耳以 0 . 1 ~ 2 0 莫耳為佳，且更佳為 1 ~ 3 莫耳。更且， $pK_a$  為 4 以下之酸為第 9、10 過渡金屬化合物每 1 克原子以 0 . 0 1 ~ 1 5 0 當量為佳，且特佳為 1 ~ 5 0 當量。

聚合時之溫度為 6 0 ~ 2 0 0  $^{\circ}\text{C}$ 、壓力為 4 ~ 2 0 M P a 為佳。聚合溫度未滿 6 0  $^{\circ}\text{C}$ ，或超越 2 0 0  $^{\circ}\text{C}$  則分子量分佈為超出本發明之範圍。

又，維持聚合中之觸媒活性，又，為为了提高所得聚酮之耐熱性，亦可令 1，4 - 苯醌、1，4 - 萘醌等之醌類相對於觸媒金屬元素之莫耳數添加 0 . 1 ~ 5 0 0 倍。

聚酮為將上述所示之觸媒，以聚合物、無機粉體等予以承載，且根據氣相聚合予以製造。氣相聚合因為難令聚酮中殘留觸媒，故對於本發明而言為較佳之方法。

所得之聚酮為進行過濾及洗淨，將殘存之觸媒和醌、或微量存在之低聚物流洗，令 P d 量及分子量分佈為較佳之範圍後，予以乾燥為佳。此時洗淨所用之溶劑可列舉甲醇、乙醇、丙醇等等醇類、二噁烷、四氫呋喃、二乙醚等之醚類、丙酮、甲基乙基酮、2，4 - 戊二酮等之酮類、戊烷、己烷、石油醚等之烴類等。洗淨溫度並無特別限制，例如為 0 ~ 8 0  $^{\circ}\text{C}$ ，洗淨時間亦無限制，例如每一回以 1 0 秒 ~ 1 小時。

如此處理所得之原料聚酮可經由溶解於特定之溶劑，作成聚酮溶液。

製造本發明聚酮纖維所用之聚酮溶液必須於 0 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 14 )

150℃之溫度範圍中具有相分離溫度。聚酮溶液為於0~150℃之範圍具有相分離溫度，且將比相分離溫度更高溫度之聚酮溶液由噴紗嘴壓出，且若以相分離溫度以下之凝固浴予以凝固，則吐出之聚酮溶液為立即膠化至纖維內部，成為緻密且均質之構造。其後由此膠狀纖維中除去溶劑，且延拉，則可成為緻密且均質的聚酮纖維，纖維之單紗膠著率亦變低。因此，可取得高強度、高彈性率且耐疲勞性及尺寸安定性優良之纖維。

相分離溫度高於150℃時，作成聚酮溶液時引起聚合物之化學交聯和分解，且有時令聚酮纖維之物性降低。又，於0℃以下，僅可取得皮芯構造之纖維，且強度、耐疲勞性不夠充分。

於本發明中，相分離溫度為20~120℃為更佳，且再佳為30~100℃。

此處，所謂相分離溫度為指將實質上均勻溶解之聚酮溶液慢慢冷卻時，聚酮開始於溶劑中變成不溶且溶液變成不均勻狀態之溫度。此不均勻狀態可依溶液之光穿透性予以判斷。本發明中所謂之相分離溫度可根據下列所述之二個方法求出，使用任一方法於實質上均為相同值，故任一方法均可使用。最簡便方法為於直徑25mm×長度800mm之玻璃容器中裝滿高溫且均勻的聚酮溶液，並將此溶液冷卻，且於特定溫度下放置至少30分鐘後，將對於玻璃容器無法通過直徑方向光時之溫度視為相分離溫度之方法。另一方法為由激光之穿透度所求出之方法。聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

酮溶液若不均勻則光散亂增加，故比實質上均勻溶解之聚酮溶液直線穿透之光量變小。將實質上均勻溶解之聚酮溶液（此時溶液中之光穿透度為  $T_1$ ）於 1 小時中以  $10^\circ\text{C}$  之速度慢慢冷卻，並且一邊測定聚酮溶液之溫度及光穿透率（此時溶液中之光穿透度為  $T_2$ ），由下式求出光穿透率之減少率。

$$\text{光穿透率之減少率}(\%) = \{(T_1 - T_2) / T_1\} \times 100$$

將光穿透率之減少率為 10 % 時之聚酮溶液溫度視為相分離溫度。尚，試料長為 10 mm、光穿透度為光源使用波長為 632.8 nm 之激光進行測定。

聚酮溶液之溶劑，即，溶解原料聚酮之溶劑若其相分離溫度為上述之溫度範圍即可，並無特別限制，可為水溶液，或為有機溶劑。

但，由所得聚酮纖維之強度、耐疲勞性及加工性之方面而言，則溶解原料聚酮之溶劑使用含有鋅鹽、鈣鹽、鋰鹽、硫代氰酸鹽及鐵鹽所組成群中選出至少一種金屬鹽之溶液為佳。具體而言，鋅鹽可列舉氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅等，鈣鹽可列舉氯化鈣、溴化鈣、碘化鈣等，硫代氰酸鹽可列舉硫代氰酸鈣、硫代氰酸鋇等，鋰鹽可列舉氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰等，鐵鹽可列舉溴化鐵、碘化鐵等。此些金屬鹽內，由原料聚酮之溶解性、費用、所得聚酮溶液之安定性觀點而言，則以使用氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅等

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

之鹵化鋅、氯化鈣、溴化鈣、氯化鋰、溴化鋰、溴化鐵所組成群中選出之至少一種為特佳。

溶解上述金屬鹽之溶劑可使用水、甲醇、乙醇、正醇等之醇類、丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯、醋酸甲酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯烷酮、N, N-二甲基乙醯胺、N, N-二甲基甲醯胺。此些溶劑視需要可混合二種以上。由原料聚酮之溶解性觀點而言，以水、甲醇為佳，且特別為使用不燃、無毒、廉價之水。

關於水，若為工業上可使用者即可，並無特別限制，可使用飲用水、河川水、離子交換處理水等之任意水。更且，含有上述金屬鹽之水溶液中，不阻礙聚酮溶解力之範圍通常為在水之30重量%以內，亦可含有甲醇、乙醇、乙二醇、丙酮、二甲基亞碸、N-甲基吡咯烷酮等之有機溶劑。

又，為了控制聚酮溶液之相分離溫度、提高溶解性、降低粘度、提高安定性，對於溶解上述金屬鹽之溶劑，更佳將相對於50℃之水溶解1重量%以上之鹽加至上述之金屬鹽為特佳之方法。此處，對於所添加之鹽種類可根據各種用途等而適當選擇，可列舉例如鹵化鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽等之無機鹽、醋酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽等之有機金屬鹽等。當然，亦可將前述之鋅鹽、鈣鹽、鋰鹽、硫代氰酸鹽、鐵鹽混合使用二種以上。具體例可列舉氯化鈣、氯化鋰、硫代氰酸鈣、氯化鈉、氯化鉍、氯化鎂、溴化鈉、溴化鉍、溴化鎂、碘化鈉、碘化鉍、氯化鐵等之金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

屬鹽，且亦可使用氯化三烷基磷、溴化三烷基磷等之有機鹽。

此處，鋅鹽、鈣鹽、硫代氰酸鹽、鋰鹽及鐵鹽所組成群中選出至少一種金屬鹽之濃度為 15 ~ 77 重量% 為佳。於低於 15 重量% 之情形中，於紡紗工程中，由溶中拉起時之纖維狀物具有易切斷之傾向。又，金屬鹽濃度若高於 77 重量%，則於凝固浴中之膠化速度變慢，由凝固浴中拉起時具有易切斷之傾向。更佳為 30 ~ 77 重量%，且以 40 ~ 70 重量% 為最佳。尚，此處所謂之溶液中之金屬鹽濃度為下式所定義之值。

$$\text{金屬鹽濃度(重量 \%)} = \frac{\text{金屬鹽之重量}}{\text{金屬鹽之重量} + \text{溶解金屬鹽之溶劑重量}} \times 100$$

此處，「溶解金屬鹽之溶劑重量」為上述說明之水、甲醇等之重量，不含原料聚酮之重量。

又，上述金屬鹽加上更加添加之鹽濃度，相對於溶解上述金屬鹽之溶劑重量和全鹽量之和（金屬鹽與更加添加之鹽的總重量）為以 0.1 ~ 60 重量%，特佳為 1 ~ 40 重量%，最佳為 1 ~ 30 重量%。

聚酮溶液中之原料聚酮濃度為 1 ~ 40 重量% 為佳。原料聚酮濃度未滿 1 重量% 則濃度過低，除了於紡紗工程中，聚酮溶液膠化且難形成纖維狀以外，纖維之製造費用變高。另一方面，若超過 40 重量%，則仍令原料聚酮不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

會於溶劑中溶解。由溶解性、紡紗之容易度、纖維之製造費用之觀點而言，則原料聚酮濃度為 1 ~ 30 重量% 為更佳，且再佳為 3 ~ 20 重量%。尚，此處所謂之原料聚酮濃度為下式所定義之值。

$$\text{原料聚酮濃度(重量 \%)} = \frac{\text{原料聚酮之重量}}{\text{原料聚酮之重量} + \text{溶解原料聚酮之溶劑重量}} \times 100$$

尚，溶解原料聚酮之溶劑為含有上述金屬鹽、及再添加之鹽之溶液時，「溶解原料聚酮之溶劑重量」中亦包含此類金屬鹽、及再添加之鹽之重量。

於 0 ~ 150 °C 溫度範圍中具有相分離溫度之聚酮溶液可經由調整上述原料聚酮之化學構造（單體組成）、極限粘度、於溶解原料聚酮之溶劑中所添加之金屬鹽種類和濃度、溶解原料聚酮及金屬鹽之溶劑種類、原料聚酮之濃度等則可達成。

例如，令聚酮溶液之相分離溫度為 0 ~ 150 °C 之溫度範圍，決定金屬鹽濃度之順序為如下。首先，於溶解原料聚酮之溶劑中，預先添加一定量之金屬鹽，其次，於其中添加指定量之原料聚酮並混合，並且將溫度上升攪拌溶解成為實質上均勻且透明的聚酮溶液。其後，根據上述方法測定相分離溫度。此時之相分離溫度高於目標值時，溶劑金屬鹽濃度增加，低時則減少金屬鹽濃度。經由重覆此類操作，則可決定具有目標相分離溫度之聚酮濃度的金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

鹽濃度。

具體而言，將分子量分佈為 2、極限粘度為 5.0 d l / g 之聚 ( 1 - 氧基伸丙基 ) 於含有氯化鋅及氯化鈣做為金屬鹽之水溶液 ( 氯化鋅和氯化鈉之重量比為 4 5 / 5 5 ~ 5 5 / 4 5 ) 中，以原料聚酮濃度為 5 ~ 1 5 重量 % 溶解時，取得相分離溫度為 0 ~ 1 5 0 °C 範圍之聚酮溶液的金屬鹽濃度範圍為 5 5 ~ 6 7 重量 %。

又，將同樣之聚 ( 1 - 氧基伸丙基 ) 於含有氯化鋅及氯化鈉做為金屬鹽之水溶液 ( 氯化鋅和氯化鈉之重量比為 7 5 / 2 5 ~ 9 5 / 5 ) 中，以原料聚酮濃度為 5 ~ 1 5 重量 % 溶解時，取得相分離溫度為 0 ~ 1 5 0 °C 範圍之聚酮溶液的金屬鹽濃度範圍為 6 5 ~ 7 0 重量 %。

上述所述之使用做為溶解原料聚酮之溶解之含有上述特定金屬鹽之溶液種類、及該溶液所含之金屬鹽種類、組成中，取得具有高強度、高彈性率，且具有良好之耐疲勞性、尺寸安定性之聚酮纖維上，以下列所示之四種溶劑為佳。

( a ) 含有氯化鋅及氯化鈣之水溶液：氯化鋅和氯化鈣之重量比為 2 9 / 7 1 ~ 4 4 / 5 6、更佳為 3 2 / 6 8 ~ 3 9 / 6 1。氯化鋅及氯化鈣合計之金屬鹽濃度為 5 8 ~ 6 4 重量 %、更佳為 6 0 ~ 6 3 重量 %。

( b ) 含有氯化鋅、氯化鈣及氯化鋰之水溶液：氯化鋅與氯化鈣及氯化鋰合計之重量比為 2 9 / 7 1 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

4 4 / 5 6、更佳為 3 2 / 6 8 ~ 4 1 / 5 9，此時之氯化鈣與氯化鋰之重量比為 4 9 / 5 1 ~ 9 1 / 9、較佳為 6 4 / 3 7 ~ 8 8 / 1 8。氯化鋅、氯化鈣及氯化鋰合計之金屬鹽濃度為 5 8 ~ 6 4 重量%、更佳為 6 0 ~ 6 3 重量%。

( c ) 含有氯化鋅、氯化鈣及硫代氰酸鈣之水溶液：氯化鋅與氯化鈣及硫代氰酸鈣之合計重量比為 2 9 / 7 1 ~ 4 4 / 5 6、更佳為 3 2 / 6 8 ~ 4 1 / 5 9，此時之氯化鈣與硫代氰酸鈣之重量比為 7 6 / 2 4 ~ 9 9 . 5 / 0 . 5、更佳為 8 5 / 1 5 ~ 9 8 . 5 / 1 . 5。氯化鋅、氯化鈣及硫代氰酸鈣之合計金屬鹽濃度為 5 8 ~ 6 4 重量%、更佳為 6 0 ~ 6 3 重量%。

( d ) 含有氯化鋅及硫代氰酸鈣之水溶液：氯化鋅與硫代氰酸鈣金屬鹽之重量比為 3 2 / 6 8 ~ 4 9 / 5 1、更佳為 3 5 / 6 5 ~ 4 6 / 5 4。氯化鋅及硫代氰酸鈣之合計金屬鹽濃度為 5 7 ~ 6 5 重量%、更佳為 6 0 ~ 6 3 重量%。

上述聚酮溶液之製造方法並無特別限制，以下說明較佳之製造例。

於溶解機中放入原料聚酮及溶解原料聚酮之溶劑，以目的聚酮溶液之相分離溫度更高溫度、較佳為比相分離溫度更高 3 0 °C 以上之溫度下攪拌，則可取得實質上均勻的聚酮溶液。但，攪拌溫度若高於 2 0 0 °C 則有時引起聚酮之變性，故以 2 0 0 °C 以下為佳，且更佳為 1 2 0 °C 以下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

聚酮溶液於抑制斷紗下，較佳進行脫泡。若將聚酮溶液於減壓下或大氣壓下放置，則可脫泡，但於聚酮溶液之粘度高之情形中，耗費許多時間。因此，視情況，於上述攪拌混合工程前，以相分離溫度更低之溫度、較佳為比相分離溫度更低  $30^{\circ}\text{C}$  以上之溫度下，將原料聚酮與溶解原料聚酮之溶劑混合，一邊攪拌一邊減壓為佳。因為原料聚酮之溶解進行慢，故抑制粘度上升且脫泡容易。但，混合攪拌溫度為  $-50^{\circ}\text{C}$  以下則反而令粘度變高，故比  $-50^{\circ}\text{C}$  更高之溫度為佳。此脫泡工程接著進行同前述比相分離溫度更高之溫度下抑制空氣之進入，並且一邊攪拌，則可取得無氣泡且實質上均勻的聚酮溶液。

更且，於溶解機中放入原料聚酮，較佳為  $10\text{ kPa}$  以下、更佳為  $1\text{ kPa}$  以下之後，將溶解原料聚酮之溶劑予以脫泡注入，抑制空氣之混入並如前述於相分離溫度更高溫度下攪拌，則亦可取得無氣泡且實質上均勻的聚酮溶液。若使用此方法，則可令更高粘度之聚酮溶液脫泡。

溶解機可使用具有單軸或雙軸攪拌翼且攪拌效率優良之公知的溶解機。單軸攪拌之溶解機以具有螺旋和雙螺旋翼者為合適。雙軸攪拌之溶解機例如以具有自轉和公轉鉤做為攪拌翼之行星式攪拌器、雙腕型捏和機和班伯利混合器為適於使用，雙軸攪拌之連續溶解機例如可應用螺桿擠壓機和共捏和機。任何溶解機均以密閉度高之方式為佳。

如此處理所得之聚酮溶液視需要以過濾器過濾，除去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 22 )

碎屑、未溶解聚合物、觸媒殘渣等。又，視需要，於聚酮溶液中亦可添加抗氧化劑、耐光安定劑、消光劑等。

以下，說明所得聚酮溶液之紡紗方法。

將本發明之聚酮溶液由噴紗嘴中押出時之溫度，必須比相分離溫度更高。於相分離溫度以下，聚酮溶液呈現不均勻，發生斷紗和噴嘴阻塞。更且，若考慮押出之長期安定性，則在比相分離溫度更高  $20^{\circ}\text{C}$  以上之溫度下押出為佳。但，若高於  $180^{\circ}\text{C}$  則因聚酮之變性而令押出不安定，押出溫度為  $180^{\circ}\text{C}$  以下為佳。又，將聚酮溶液由噴紗嘴中往凝固浴押出時，押出時之聚酮溶液溫度與凝固浴溫度之差為大時，以噴嘴放置於空氣中且由噴紗嘴中所擠出之纖維狀物為經過空氣相進入凝固浴之方法，所謂的空氣間隙法為佳。

於本發明中，將聚酮溶液由噴紗嘴押出時之溫度為  $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$  為更佳，且再佳為  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

凝固浴液之溫度必須比相分離溫度更低。於相分離溫度更低溫度之凝固浴液中所押出之聚酮溶液為全體性或部分地形成膠化之纖維狀物。經由此類膠化之纖維狀物，則可於延拉時抑制缺陷之發生，結果，取得高強度、具有優良的耐疲勞性之聚酮纖維。凝固浴液之溫度由加速形成膠化纖維狀物之速度、且令紡紗速度可高速化之觀點而言，比相分離溫度更低  $20^{\circ}\text{C}$  以上為佳，且比相分離溫度更低  $30^{\circ}\text{C}$  以上為更佳。但，凝固浴液之溫度若低於  $-50^{\circ}\text{C}$ ，則相反由減少形成膠化纖維狀物之速度、冷卻費用之觀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

點而言，凝固浴液之溫度為  $-50^{\circ}\text{C}$  以上為佳。

凝固浴液若於使用溫度中為液狀者即可，對於聚酮溶液之溶解性高者、或溶解性低者均無妨。

例如，溶劑為金屬鹽水溶液之情況，溶解性高者可列舉甲醇、丙酮、醋酸、乙腈、吡啶、N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等等對於水之溶解性高之有機溶劑、和混合前述有機溶劑之水溶液、硫酸、鹽酸、磷酸、將金屬鹽等之無機物溶解之水溶液、水等。將其使用於凝固浴液時，因為與溶解原料聚酮之溶劑的總和性高，故溶劑之一部分為由膠化纖維狀物擴散至凝固浴液中。因此，往凝固浴外拉起之纖維狀物中，有一部分之溶劑為被除去且經由加溫而再變成溶液狀之情況，和僅部分呈現溶液狀之情況，或完全不為溶液狀之情況。往凝固浴外拉起之纖維狀物強度為強、且紡紗可高速化之方面而言，則凝固浴液為與溶劑之溶解性高者為佳，且為含有水30重量%以上之水溶液為更佳。特別，於降低溶劑回收費用之觀點下，以含有原料聚酮溶劑所用金屬鹽之溶液，且其金屬鹽濃度為未溶解聚酮之低濃度溶液使用做為凝固浴液為最佳。

另一方面，溶解性低者可列舉戊烷、乙烷、庚烷、辛烷、壬烷、甲苯、乙基苯、十氫化萘等之烴類、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、1，1-二氯-1-氟乙烷、1，1，2-三氯-1，2，2-三氟乙烷、2，2-二氯-1，1，1-三氟乙烷等之鹵化烴類。將其使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )

於凝固溶液時，因為對於聚酮溶液之溶解性低，故溶解原料聚酮之溶劑幾乎完全未由膠化纖維狀物擴散至浴中。因此，往凝固浴外拉起之纖維狀物為與押出時之聚酮溶液大約為相同組成，經由加溫劑則再變成溶液。

通過凝固浴之纖維狀物為由凝固浴外拉起，但由取得具有高強度、高彈性率之聚酮纖維之觀點而言，往凝固浴外拉起之速度與噴嘴所吐出之塗佈油的吐出線速度比，即凝固拉伸以  $0.2 \sim 2$  為佳。凝固拉伸之較佳範圍為  $0.5 \sim 1.5$ ，以  $0.8 \sim 1.2$  為更佳。尚，凝固拉伸為依下式計算之值。

$$\text{凝固拉伸} = \frac{\text{往凝固浴外拉起之速度}(m/\text{分})}{\text{吐出線速度}(m/\text{分})}$$

往凝固浴外拉起之纖維狀物，為了將溶劑之一部分或全部除去，必須以洗淨劑予以洗淨。洗淨劑可使用水和甲醇、乙醇、己烷等之有機溶劑。又，於洗淨前後，視需要，可以酸性溶劑洗淨除去殘留的金屬鹽等。酸性溶劑可使用鹽酸、硫酸、磷酸等之含酸水溶液。此時之酸濃度通常為  $0.01$  重量%以上，為了除去此酸，可於酸洗淨後再以上述洗淨液予以清洗。洗淨液及酸性溶劑之溫度並無限制，但以  $20^\circ\text{C}$  為佳，且特別以  $50 \sim 95^\circ\text{C}$ 。洗淨方法可為對放入洗淨劑之浴中令纖維狀物鑽入之方法、和由纖維狀物之上和／或下吹入洗淨劑之方法等，當然亦可組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )

此些方法。

如此除去一部分或全部溶劑之纖維狀物為加熱，較佳為於 50℃ 以上之溫度下乾燥令溶劑之一部分或全部除去為佳。乾燥方法為一邊延拉，一邊以定長、或收縮進行乾燥。乾燥時之溫度可根據目標之乾燥程度，任意設定，但通常為 50 ~ 260℃，較佳為 150 ~ 245℃。乾燥用之裝置可使用隧道型乾燥機、輥加熱機、Net process 型乾燥機等公知之設備。

尚，由取得具有高強度、高彈性率之聚酮纖維之觀點而言，乾燥時之乾燥拉伸以 0.5 ~ 1.5 為佳。於本發明中，乾燥拉伸以 0.7 ~ 1.3 為更佳，且以 0.7 ~ 1.2 為再佳。所謂乾燥拉伸為乾燥機之入口與出口紗速之比，依下式計算之值。

$$\text{乾燥拉伸} = \frac{\text{乾燥機之出口紗速}(m/\text{分})}{\text{乾燥機之入口紗速}(m/\text{分})}$$

聚酮纖維之延拉法為以高於 100℃ 之溫度將紗加熱且引拉之熱延拉法為佳，且可為一段或二段以上之多段延拉。此類加熱延拉方法可採用在加熱輥上和平板上、或加熱氣體中行走之方法、和對行走紗照射激光和微波、遠紅外線之方法等之先前公知之裝置、方法或者將其改良使用。由傳熱效率、紗溫度之均勻性觀點而言，以加熱輥、於加熱平板上之延拉為佳，且以併用輥和平板之延拉法亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 26 )

。又若將輥和平板之周圍密閉，且於密閉空間內充填加熱氣體，則更可以溫度均勻延拉故為佳。

較佳之延伸溫度範圍為  $110 \sim 290^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $200^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  之範圍。又，於進行多段延拉之情形中，隨著延拉倍率之增加而令延拉溫度慢慢變高之升溫延拉為佳。具體的升溫延拉條件例如為第1段以  $220 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、第2段以  $250 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 、第3段以  $260 \sim 265^{\circ}\text{C}$ 、第4段以  $265^{\circ}\text{C} \sim$  熔點之根據延拉狀況而適當選擇。尚，聚酮纖維之熔點為依延拉倍率而變化，故由測定熔點決定延拉溫度為佳。

較佳之延拉倍率為總延拉倍率為5倍以上、較佳為10倍以上、特佳為15倍以上。

如此處理所得之聚酮纖維於延拉終了後，以  $0.005 \sim 0.5 \text{ cN/dtex}$  之張力捲繞為佳。捲繞聚酮纖維時之張力為未滿  $0.005 \text{ cN/dtex}$  時，於處理時發生紗的鬆弛問題、紗品質偏差之問題、捲裝 ( package ) 形成不良等問題。另一方面，熱處理時之張力為超過  $0.5 \text{ cN/dtex}$  時，熱處理時於纖維內部發生新的殘留應力，且無法充分抑制捲緊和熱收縮應力。較佳為  $0.01 \sim 0.3 \text{ cN/dtex}$  之範圍。

又，拉伸至10倍以上倍率為止之聚酮纖維為具有非常高的殘留應力，捲繞時引起捲裝的捲緊，於加工時和使用時受熱時發生強力的收縮應力。因此，為了抑制承受此類高度延拉之聚酮纖維中所發生的捲緊和熱收縮應力，乃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

於延拉終了後，較佳為於  $100 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、特佳為  $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$  熱處理後或於熱處理一邊以  $0.005 \sim 0.5 \text{ cN/dtex}$  之張力予以捲繞為佳。

尚，由抑制延拉工程後纖維之散毛所造成之纖維毛茸之觀點而言，亦可施以交纏處理。交纏數為  $1 \sim 100$  個 / m、較佳為  $1 \sim 10$  個 / m。

於以上之紡紗工程中，為了抑制纖維與延拉機之摩擦、靜電發生且令延拉順利，可在乾燥開始延拉之任意階段中，於一處以上施以加工劑亦為較佳方法。

如上述處理所得之聚酮纖維可就其原樣，或視需要施以捻紗、假捻、膨鬆加工、捲縮加工、回捲加工等加工，作成加工紗，再加工成織物和編物、或非織造織物之纖維製品型式供使用。特別，將本發明之聚酮纖維予以捻紗之捻紗物（捻紗繩）為顯示優良的尺寸安定性，且於加工和使用時受熱之用途，例如輪胎、皮帶、軟管等之加固材料用途中極為有用。

關於捻紗之種類、方法、合捻根數並無特別限制，且本發明聚酮纖維之捻紗種類可列舉例如單捻紗、雙股紗、不等股合股紗、強捻紗等。合捻根數亦無特別限制，可為 1 根捻轉、2 根捻轉、3 根捻轉、4 根捻轉、5 根捻轉之任一者，且亦可 6 根以上之合捻。此時，亦可與聚酮纖維以外之纖維，例如，尼龍纖維、PET 纖維、芳醯胺纖維、人造纖維等予以合捻。

捻紗數亦因根據單紗纖度和總纖度而變化，故無特別

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

限制，可根據加工條件，使用環境而任意選擇捻紗數。例如，單紗纖維為  $0.01 \sim 10 \text{ dtex}$ 、總纖度為  $30 \sim 100000 \text{ dtex}$  之聚酮多絲纖維所構成之捻紗繩之情形中，以下式所示之捻轉係數  $k$  為  $1000 \sim 30000$  範圍所捻紗者，由纖維強度及耐疲勞性方面而言為佳。

$$K = Y \times D^{0.5} \quad (T / m \cdot \text{dtex}^{0.5})$$

此處， $Y$  為捻紗繩，每  $1 \text{ m}$  之捻轉數 ( $T / m$ )、 $D$  為捻紗織布之總纖度 ( $\text{dtex}$ )。此總纖度為捻紗所用之全聚酮纖維纖度的和。例如，將  $1660 \text{ dtex}$  之聚酮纖維予以 3 根合捻時，捻紗物之總表示纖度為  $4980 \text{ dtex}$  ( $1660 \times 3$ )。將複數之聚酮纖維合捻、且加以下捻、上捻等多段捻轉之情況，最後將所加的捻轉回數視為捻轉數  $Y$ ，算出捻轉係數  $K$ 。

將此類聚酮捻紗繩，以  $10 \sim 30$  重量% 之間苯二酚一甲醛膠乳 (以下，簡述為「RFL」) 液處理，至少加以  $100^\circ\text{C}$  之熱令捻紗織布附著 RFL 樹脂下，則可取得熱特性優良之聚酮處理繩。RFL 樹脂對於聚酮捻紗繩的附著量，相對於纖維重量以  $2 \sim 7$  重量% 為佳。關於 RFL 液之組成並無特別限定，可為先前公知的組成，或者加以修改使用。RFL 液之較佳組成為間苯二酚  $0.1 \sim 10$  重量%、甲醛  $0.1 \sim 10$  重量%、膠乳  $1 \sim 28$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

重量%，更佳為間苯二酚 0.5 ~ 3 重量%、甲醛 0.5 ~ 3 重量%、膠乳 10 ~ 25 重量%、RFL 液之乾燥溫度較佳為 120 ~ 250℃、更佳為 130 ~ 200℃，且期望至少處理 10 秒鐘、較佳為 20 ~ 120 秒鐘。又，乾燥後之附著 RFL 之繩索期望繼續令繩索可維持於定長下進行一定時間之熱處理。此類熱處理條件為處理溫度較佳為聚酮捻紗繩索之最大熱收縮溫度 ± 50℃，更佳為最大熱收縮溫度 ± 10℃、最佳為最大熱收縮溫度 ± 5℃，處理時間較佳為 10 ~ 300 秒鐘，更佳為 30 ~ 120 秒鐘。又，於熱處理時較佳令繩維持於定長，具體而言，令熱處理前後之繩索尺寸變化為 3% 以下為佳，且更佳為 1% 以下，最佳為 0%。

### 實施例

根據下述之實施例更詳細說明本發明，但其並非限定本發明之範圍。尚，實施例說明中所用之各測定值的測定方法為如下。

#### ( 1 ) 極限粘度

原料聚酮及聚酮纖維之極限粘度  $[\eta]$  為根據下列定義式所求出。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後



## 五、發明說明 ( 30 )

式中， $t$  為純度 98 % 以上之六氟異丙醇於 25 °C 粘度管的流下時間， $T$  為純度 98 % 以上之六氟異丙醇中溶解之聚酮稀釋溶液於 25 °C 粘度管的流下時間。又， $C$  為上述 100 毫升中之克單位的溶質重量值。

### ( 2 ) 分子量分佈

於含有 0.01 N 三氟醋酸鈉之六氟異丙醇溶液中，將聚酮以聚酮濃度為 0.01 重量 % 地溶解，且依下列條件測定。

裝置：SHIMADZU LC-10 Adv p

柱：將下述柱以①、②、③之順序連結使用。

①：Shodex GPC HFIP-G

②：Shodex HFIP-606M

③：Shodex HFIP-606M

柱溫：40 °C

移動相：含有 0.01 N 三氟醋酸鈉之六氟異丙醇溶液

流量：0.5 毫升 / 分

檢測器：差示折射率

注入量：30 微升

尚，標準試料為使用具有單分散分子量分佈之聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (濃度 0.01 wt %)，以上述測定條件同樣條件下所得之 PMMA 檢量線，求出所測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 31 )

定之聚酮換算成 P M M A 的重量平均分子量 (  $M_w$  ) 和數平均分子量 (  $M_n$  ) , 並求出  $M_w / M_n$  視為分子量分佈。

### ( 3 ) 鈹元素量

根據高周波等離子體發光分光分析進行測定。

### ( 4 ) 結晶定向度

使用株式會社 Ligacu 製 Imaging Plate X 射線繞射裝置 R I N T 2 0 0 0 , 以下述條件攝取纖維的繞射像。

X 射線源 : C u K  $\alpha$  射線

輸出功率 : 4 0 K V 1 5 2 m V

照相機長 : 9 4 . 5 m m

測定時間 : 3 分鐘

將所得畫像  $2Q = 21^\circ$  附近所觀察 ( 1 1 0 ) 之面於圓周方向上掃描所得之強度分佈之半值寬 H , 依據下式算出結晶定向度。

$$\text{結晶定向度}(\%) = \{(180-H)/180\} \times 100$$

### ( 5 ) 密度

聚酮纖維之密度為使用密度梯度管 ( 重液 : 四氯化碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

、輕液：正庚烷）進行測定。

### ( 6 ) 強度、伸度、彈性率

聚酮纖維之強度、伸度、彈性率為根據 J I S - L - 1 0 1 3 予以測定。

### ( 7 ) 熱收縮率

於烤爐中以 1 5 0 °C 進行 3 0 分鐘、聚酮纖維之乾熱處理，且處理前後之纖維長為加以纖維總纖度 ( d t e x )  $\times 1 / 3 0$  之荷重 ( 克數 ) 予以計測，並依據下式求出熱收縮率。

$$\text{熱收縮率 (\%)} = \{(L_b - L_a) / L_b\} \times 100$$

式中，L b 為熱處理前之纖維長，L a 為熱處理後之纖維長。

### ( 8 ) 最大熱收縮應力

使用東洋精機製作所 ( 株 ) 公司製 C O R D - T E S T E R ( Goodrich Type )，以下述條件於一定變位下測定聚酮纖維之最大熱收縮應力。

Temperature Program : E X P 型

⊖ M : 2 5 0 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 33 )

$T_1$	: 3 分
初荷重	: 1 / 8.0 ( cN/dtex )
初期試料長	: 250 mm

由所計測之溫度－收縮力曲線，讀取最大之收縮力  $F_{m.x}$  ( cN )，並將  $F_{m.x}$  除以試料織度 ( dtex )，求出最大收縮應力  $\sigma_{m.x}$  ( cN / dtex )。

## ( 9 ) 纖維－纖維間動摩擦係數

於圓筒之周圍，將約 690 m 之聚酮纖維 A，以綾角 15° 下加以約 10 克之張力並且捲繞。再將聚酮纖維 B ( 種類：與聚酮纖維 A 相同，長度：30.5 公分 )，對捲繞聚酮纖維 A 之圓筒，與聚酮纖維 A 之捲繞方向平行地掛上。以克數表示之荷重值為圓筒上懸掛之聚酮纖維 B 總且數之 0.1 倍之砝碼，於聚酮纖維 B 之單一端連結，且另一端為連結應變儀。其次，令圓筒以 18 m / min 之周速迴轉，且以應變儀測定張力。由如此測定之張力，根據下式求出纖維－纖維間動摩擦係數  $\mu$ 。

$$\mu = ( 1 / \pi ) \times \ln ( T_2 / T_1 )$$

此處， $T_1$  為纖維上懸掛之砝碼重量、 $T_2$  為測定時之張力、 $\ln$  自然對數、 $\pi$  為表示圓周率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

( 1 0 ) 捻紗繩及處理繩之作成方法和物性評估、使用處理繩做為加固纖維之複合材料的耐疲勞性評估

將所得之聚酮纖維予以合紗，作成總纖度 1 6 6 0 d t e x。將所得之聚酮纖維以上捻、下捻均為 3 9 0 T / m 予以合捻（捻轉係數：2 2 5 0）作成捻紗繩後，附著間苯二酚－甲醛－膠乳液（間苯二酚 2 2 份、3 0 重量 % 甲醛水溶液 3 0 重量份、1 0 重量 % 氫氧化鈉水溶液 1 4 重量份、水 5 7 0 重量份、乙烯基吡啶膠乳 4 1 重量份），作成 R F L 處理繩（浸漬繩）。捻紗繩之強度、處理繩之強度及熱收縮率依據上述方法測定。

又，將所得之處理繩於配合天然橡膠 7 0 重量 %、S B R 1 5 重量 % 及碳黑 1 5 重量 % 之未加硫橡膠中，以 2 5 根 / 吋將上下 2 層排列，進行加硫（加硫條件：1 3 5 °C、3 5 k g / c m<sup>2</sup>、4 0 分鐘），取得厚度 8 m m 之皮帶。使用此皮帶，依據 J I S - L 1 0 1 7 - 2 . 1（費爾斯通法），進行壓縮、彎曲疲勞試驗（荷重：5 0 公斤、皮帶行走速度：1 0 0 r p m、試驗回數：2 0 0 0 0 回、壓縮率 8 5 %）。試驗後，取出壓縮側之繩，由相對於疲勞試驗前之繩的強度保持率（%），評估耐疲勞性。

## ( 參考例 1 )

於 5 5 公升之壓熱鍋中加入甲醇 2 7 公升，再加入將醋酸鈮 1 . 8 毫莫耳、1，3 - 雙（二（2 - 甲氧苯基）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

膦基)丙烷 2.2 毫莫耳、三氟醋酸 3.6 毫莫耳預先於丙酮 1 公升中攪拌調製的觸媒液。其後，充填含有莫耳比 1 : 1 之一氧化碳及乙烯的混合氣體，並且維持 5 MPa 之壓力，一邊連續追加此混合氣體，且一邊於 80℃ 下進行 5 小時反應。

反應後，解開壓力，所得之白色聚合物以加熱之甲醇、1,3-戊二酮重覆洗淨後，單離。產量為 5.4 公斤。所得之聚酮根據核磁共振光譜、紅外線吸收光譜等之分析可知為聚(1-氧基伸丙基)。又，其分子量分佈為 3.0、極限粘度為 5.0 dl / g、Pd 含量為 30 ppm。

## (參考例 2)

於 5.5 公升之壓熱鍋中加入甲醇 2.7 公升，再加入將醋酸鈹 2.0 毫莫耳、1,3-雙(二(2-甲氧苯基)膦基)丙烷 2.4 毫莫耳、三氟醋酸 4.0 毫莫耳預先於丙酮 1 公升中攪拌調製的觸媒液。其後，充填含有莫耳比 1 : 1 之一氧化碳及乙烯的混合氣體，並且維持 5 MPa 之壓力，一邊連續追加此混合氣體，且一邊於 80℃ 下進行 5 小時反應。

反應後，解開壓力，所得之白色聚合物以加熱之甲醇、1,3-戊二酮重覆洗淨後，單離。產量為 3.9 公斤。所得之聚酮根據核磁共振光譜、紅外線吸收光譜等之分析可知為聚(1-氧基伸丙基)。又，其分子量分佈為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 36 )

6 . 2 、極限粘度爲 5 . 0 d l / g 、 P d 含量爲 5 2 p p m 。

## (實施例 1 )

於含有氯化鋅及氯化鈣之水溶液 ( 氯化鋅 / 氯化鈣之重量比 : 3 5 . 5 / 6 4 . 5 、金屬鹽濃度 : 6 2 重量 % ) 中 , 將參考例 1 所得之聚酮以 7 . 5 重量 % 於 3 0 ° C 下混合 , 減壓至 1 . 3 k P a 爲止。無氧泡發生後 , 依舊以減壓密閉 , 且於 8 5 ° C 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液之相分離溫度爲 3 5 ° C 。將所得之聚酮溶液通過 2 0 μ m 之濾紙後 , 由具有 5 0 個直徑 0 . 1 5 m m 孔穴之噴紗嘴 , 使用柱塞型擠壓機 , 以 8 0 ° C 、 5 m / 分之速度擠壓 , 通過空氣間隙長 1 0 m m , 且就其原樣於凝固浴 ( 凝固浴液 : 2 ° C 之水 ) 中通過後 , 以 6 m / 分之速度使用第一納爾遜 ( Nelson ) 輥予以拉起 ( 凝固拉伸 = 1 . 2 ) 。其次。於第一納爾遜輥上吹水洗淨 , 再通過 1 % 鹽酸浴且以 6 m / 分之速度使用第二納爾遜輥拉起後 , 於第二納爾遜輥上吹水洗淨 , 且通過 2 2 0 ° C 之熱板上乾燥後 , 以 5 . 4 m / 分捲取 ( 乾燥拉伸 = 0 . 9 ) 。將此纖維 , 以 2 2 5 ° C 、 2 4 0 ° C 、 2 5 0 ° C 、 2 5 7 ° C 慢慢提高溫度進行 4 段延拉後 , 附著 1 . 5 重量 % 整理劑 ( 油酸山梨糖醇酐酯 / 聚環氧乙烷 1 0 莫耳加成蓖麻油 / 雙酚 A 月桂酸酯 / 聚環氧乙烷硬化蓖麻油順丁烯二酸酯 / 聚醚 ( 環氧丙烷 / 環氧乙烷 = 3 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

／ 6 5 : 分子量 2 0 0 0 0 ) / 硬脂基磷酸鈉 / 二辛基磷酸鈉 = 3 0 / 3 0 / 2 0 / 1 3 / 5 / 1 / 1 ( 重量比 ) , 且以張力 0 . 1 N / d t e x 捲繞 , 取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 1 。又 , 此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時 , 為不顯示皮芯構造的物質構造。此纖維為高強度、高彈性率 , 並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又 , 此纖維中之 P d 含量為 2 5 p p m 、 Z n 量為 1 0 p p m 。

## (實施例 2 )

於含有氯化鋅及氯化鈣之水溶液 ( 氯化鋅 / 氯化鈣之重量比 : 3 5 . 5 / 6 4 . 5 、金屬鹽濃度 : 6 2 重量 % ) 中 , 將分子量分佈 1 . 5 、極限粘度 7 . 0 d l / g 、 P d 殘量 5 p p m 之聚 ( 1 - 氧基伸丙基 ) 以 6 . 5 重量 % 於 3 0 ° C 下混合 , 減壓至 1 . 3 k P a 為止。無氧泡發生後 , 依舊以減壓密閉 , 且於 8 5 ° C 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液之相分離溫度為 3 0 ° C 。將所得之聚酮溶液通過 2 0 μ m 之濾紙後 , 由具有 5 0 個直徑 0 . 1 5 m m 孔穴之噴紗嘴 , 使用柱塞型擠壓機 , 以 8 0 ° C 、 5 m / 分之速度擠壓 , 通過空氣間隙長 1 0 m m , 且就其原樣於凝固浴 ( 凝固浴液 : 2 ° C 之水 ) 中通過後 , 以 5 m / 分之速度使用第一納爾遜 ( Nelson ) 輥予以拉起 ( 凝固拉伸 = 1 . 0 ) 。其次。於第一納爾遜輥上吹水洗淨 , 再通過 1 % 鹽酸浴且以 5 m / 分之速度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



### 五、發明說明 ( 38 )

使用第二納爾遜輥拉起後，於第二納爾遜輥上吹水洗淨，且通過 220℃ 之熱板上乾燥後，以 5.4 m / 分捲取（乾燥拉伸 = 1.0）。將此纖維，以 225℃ 以 7.5 倍、於 240℃ 以 1.5 倍、於 250℃ 以 1.4 倍、於 257℃ 以 1.35 倍進行 4 段延拉（總熱延拉倍率 = 21.3），且附著實施例 1 之整理劑 1.6 重量%，以張力 0.1 N / d t e x 捲繞，取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 1。又，此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的物質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之 P d 含量為 25 p p m、Z n 量為 10 p p m。

#### ( 實施例 3 )

除了令氯化鋅 / 氯化鈣之重量比為 38.0 / 62.0 以外，根據實施例 2 相同之條件，取得聚酮纖維。尚，聚酮溶液之相分離溫度為 12℃。所得聚酮纖維之物性示於表 1。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的均質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之 P d 含量為 25 p p m、Z n 量為 10 p p m。

#### ( 實施例 4 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 39 )

除了凝固浴為使用氯化鋅和氯化鈣之水溶液（氯化鋅／氯化鈣之重量比：35.5／64.5、金屬鹽濃度：62重量%），凝固浴液使用10重量%之氯化鋅和氯化鈣之水溶液（金屬鹽比為與溶劑相同），且凝固浴液之溫度為-3℃以外，根據實施例2相同之條件，取得聚酮纖維。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的均質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之Pd含量為25ppm、Zn量為10ppm。

## （實施例5）

於含有氯化鋅、氯化鈣及氯化鋰之水溶液（氯化鋅／氯化鈣／氯化鋰之重量比：35.5／48.4／16.1、金屬鹽濃度：62重量%）中，將參考例1所得之聚酮以7.5重量%於30℃下混合，減壓至1.3kPa為止。無氣泡發生後，依舊以減壓密閉，且於85℃下攪拌2小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液之相分離溫度為47℃。將所得之聚酮溶液通過20μm之濾紙後，由具有50個直徑0.15mm孔穴之噴紗嘴，使用柱塞型擠壓機，80℃、5m／分之速度擠壓，通過空氣間隙長10mm，且就其原樣於凝固浴（凝固浴液：2℃之水）中通過後，以6m／分之速度使用第一納爾遜（Nelson）輥予以拉起（凝固拉伸=1.2）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 40 )

。其次。於第一納爾遜輥上吹水洗淨，再通過 1 % 鹽酸浴且以 6 m / 分之速度使用第二納爾遜輥拉起後，於第二納爾遜輥上吹水洗淨，且通過 220 °C 之熱板上乾燥後，以 5 . 4 m / 分捲取（乾燥拉伸 = 0 . 9）。同實施例 1 處理，將此纖維予以 4 段延拉，且以張力 0 . 1

N / d t e x 捲繞，取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 1。又，此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的均質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之 P d 含量為 23 p p m、Z n 量為 7 p p m。

### （實施例 6）

於含有氯化鋅、氯化鈣及硫代氰酸鈣之水溶液（氯化鋅 / 氯化鈣 / 硫代氰酸鈣之重量比：35 . 5 / 61 . 3 / 3 . 2、金屬鹽濃度：62 重量 %）中，將參考例 1 所得之聚酮以 7 . 5 重量 % 於 30 °C 下混合，減壓至 1 . 3 k P a 為止。無氧泡發生後，依舊以減壓密閉，且於 85 °C 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液之相分離溫度為 43 °C。將所得之聚酮溶液通過 20 μ m 之濾紙後，由具有 50 個直徑 0 . 15 m m 孔穴之噴紗嘴，使用柱塞型擠壓機，80 °C、5 m / 分之速度擠壓，通過空氣間隙長 10 m m，且就其原樣於凝固浴（凝固浴液：2 °C 之水）中通過後，以 6 m / 分之速度使用第一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明 ( 41 )

納爾遜 ( Nelson ) 輥予以拉起 ( 凝固拉伸 = 1 . 2 ) 。其次。於第一納爾遜輥上吹水洗淨，再通過 1 % 鹽酸浴且以 6 m / 分之速度使用第二納爾遜輥拉起後，於第二納爾遜輥上吹水洗淨，且通過 220 °C 之熱板上乾燥後，以 5 . 4 m / 分捲取 ( 乾燥拉伸 = 0 . 9 ) 。同實施例 1 處理，將此纖維予以 4 段延拉，且以張力 0 . 1 N / d t e x 捲繞，取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 1 。又，此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的物質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之 P d 含量為 25 p p m 、Z n 量為 6 p p m 。

### ( 實施例 7 )

於實施例 1 中，除了令捲繞前之纖維，使用 200 °C 之熱板、以張力 0 . 03 c N / d t e x 予以熱處理並捲繞以外，同實施例 1 處理取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 1 。所得延拉紗中之熱收縮率、最大熱收縮應力為更加降低，且尺寸安定性更加提高。又，此纖維中之 P d 含量為 25 p p m 、Z n 量為 10 p p m 。

### ( 比較例 1 )

於含有氯化鋅及氯化鈣之水溶液 ( 氯化鋅 / 氯化鈣之重量比 : 86 . 7 / 13 . 3 、金屬鹽濃度 : 75 重量 %

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 42 )

）中，將參考例 1 所得之聚酮以 7 . 5 重量 % 於 3 0 °C 下混合，減壓至 1 . 3 k P a 為止。無氧泡發生後，依舊以減壓密閉，且於 8 5 °C 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液即使冷卻至 - 5 °C 亦無法觀測到相分離溫度，依舊為均勻的溶液。使用此聚酮溶液，同實施例 1 處理取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 2 。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，顯示出皮芯構造，且於纖維內部存在微細的空隙。又，進行捻轉時多發生毛茸，且耐疲勞性不夠充分。

## ( 比較例 2 )

除了使用參考例 2 之聚酮代替參考例 1 之聚酮以外，同實施例 1 處理取得聚酮纖維。此聚合物溶液為著色激烈，即使於 - 3 °C 以下亦難凝固成膠狀，無法決定相分離溫度。所得聚酮纖維之物性示於表 2 。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，顯示出皮芯構造，且於纖維內部存在微細的空隙。又，進行捻轉時多發生毛茸，且耐疲勞性不夠充分。又，此纖維中之 P d 含量為 5 1 p p m 、Z n 量為 1 0 p p m 。

## ( 比較例 3 )

將實施例 1 之聚酮溶液於 1 0 0 °C 中加熱，且於高於相分離溫度 5 0 °C 之凝固浴中擠出以外，同實施例 1 處理取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表 2 。此纖維之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

### 五、發明說明 ( 43 )

截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，顯示出皮芯構造，且於纖維內部存在微細的空隙。又，進行捻轉時多發生毛茸，且耐疲勞性不夠充分。

#### ( 比較例 4 )

於金屬鹽濃度 7.5 重量 % 之氯化鋅水溶液中，將參考例 1 所得之聚酮以 7.5 重量 % 於 30℃ 下混合，減壓至 1.3 kPa 為止。無氧泡發生後，依舊以減壓密閉，且於 85℃ 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液即使冷卻至 -5℃ 亦無法觀測到相分離溫度，依舊為均勻的溶液。使用此聚酮溶液，同實施例 1 進行紡紗實驗。所得聚酮纖維之物性示於表 2。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，顯示出皮芯構造，且於纖維內部存在微細的空隙。又，進行捻轉時多發生毛茸，且耐疲勞性不夠充分。

#### ( 比較例 5 )

於六氟異丙醇中，將參考例 1 所得之聚酮以 6.5 重量 % 於 25℃ 下混合，減壓至 1.3 kPa 為止。無氧泡發生後，依舊以減壓密閉，且於 50℃ 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液即使冷卻至 -5℃ 亦無法觀測到相分離溫度，依舊為均勻的溶液。將此聚酮溶液對凝固浴（凝固浴液：25℃ 之丙酮）中擠出，同實施例 1 處理取得聚酮纖維。所得聚酮纖維之物性示於表

## 五、發明說明 ( 44 )

2。此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，顯示出皮芯構造，且於纖維內部存在微細的空隙。又，進行捻轉時多發生毛茸，且耐疲勞性不夠充分。

### ( 實施例 8 )

將實施例 1 方法所得之 1 5 0 0 d t e x / 7 5 0 f 之聚酮纖維以下捻、上捻均為 3 9 0 T / m 予以合捻，取得捻紗繩。此捻紗繩以 2 0 重量 % 之 R F L 處理，以樹脂附著率為 5 重量 % 通過 1 3 0 °C、2 2 5 °C 之乾燥機。將如此處理所得之處理繩使用做為輪胎織布，作成徑向輪胎。

將如此所得之徑向輪胎，一邊加以與 1 t 之小汽車以 2 0 0 k m / h r 於柏油面行走時相同之接壓，一邊接觸 3 5 °C 之柏油面，且一邊以 2 0 0 k m / h r 行走時相同之迴轉數予以迴轉，進行 9 6 小時的迴轉試驗。

9 6 小時後，由輪胎中取出輪胎織布，並測定強度保持率。使用實施例 1 之聚酮纖維時，比 R F L 處理後之輪胎織布幾乎未引起強度降低。雖使用比較例 5 之聚酮纖維做為比較，進行同樣之實驗，但實驗後之輪胎織布強度降低約 1 2 %。

### ( 實施例 9 )

將實施例 1 方法所得之 1 5 0 0 d t e x / 7 5 0 f 之纖維切斷成 5 0 m m 之短纖維。將此短纖維 2 份、紙漿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 45 )

3 份、波特蘭水泥 5 7 份、矽石 3 8 份混合後，予以濕式抄漿且於壓熱鍋中以 1 2 0 °C 成型作成石棉瓦板。如此處理所得之石棉瓦板為強度優良，觀察截面時，聚酮纖維為均勻分散。測定由此石棉瓦板所取出之聚酮纖維之溶液粘度時，未察見粘度降低。雖使用比較例 5 之聚酮纖維做為比較，進行同樣之實驗，但實驗後之聚酮纖維的粘度為降低約 6 %。認為於壓熱鍋成型之階段中，引起粘度降低。

## (實施例 1 0 )

將實施例 1 同樣方法所得之 1 5 0 0 d t e x / 7 5 0 f 之聚酮纖維以下捻、上捻均為 3 9 0 T / m 予以合捻，取得捻紗繩。將此捻紗繩以環氧樹脂進行處理，且以樹脂附著量為 5 重量 % 通過 2 3 0 °C 之乾燥機。使用如此處理所得之處理繩，依常法，作成由上帆布、氯丙烯所構成之壓縮橡膠層及下帆布之構成所形成之長度 1 0 1 6 m m 附有 B 型搖槳之 V 皮帶。將此 V 皮帶通過 2 個滑輪間，且以 2 0 0 0 r p m 迴轉 2 4 小時。試驗後，將聚酮纖維由 V 皮帶取出且測定強度時，相對於環氧處理後之強度幾乎完全未引起強度降低。雖使用比較例 5 之聚酮纖維做為比較，進行同樣之實驗，但試驗後之聚酮纖維強度為降低約 7 %。

## 產業上之可利用性

本發明之聚酮纖維為高強度、高彈性率，並且耐疲勞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 46 )

性、加工性、耐熱性、尺寸安定性、及接粘性優良。因此本發明之聚酮纖維為就其原樣之型態下，或，以聚酮纖維繩型式，或加工成纖維製品，於衣料用、產業用、生活材料等之寬泛用途中可適用。特別，本發明之聚酮纖維可於輪胎織布和軟管、皮帶等之橡膠加固材料、混凝土加固材料、光纖之拉伸族群過濾器 and 家用棉布等之非織造織物、及、氣袋和薄片等之織物、漁網等之編物、釣線、縫線、繩索等之產業用材料、女用衣料、運動用衣料、制服、工作衣等之衣料用纖維、生活用材料等中大幅使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(47)

表 1

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
溶劑	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /LiCl 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /Ca(SCN) <sub>2</sub> 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液
金屬鹽重量比	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 38.0/62.0	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /LiCl 35.5/48.4/16.1	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /Ca(SCN) <sub>2</sub> 35.5/61.3/3.2	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5
金屬鹽濃度(重量%)	62	62	62	62	62	62	62
聚酮之極限粘度(dI/g)	5.0	7.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0
聚酮之分子重量分布	3.0	1.5	1.5	1.5	3.0	3.0	3.0
聚酮之Pd含量(ppm)	30	5	5	5	30	30	30
聚酮濃度(重量%)	7.5	6.5	6.5	6.5	7.5	7.5	7.5
相分離溫度(°C)	35	30	12	30	47	43	35
抽出溫度(°C)	80	85	85	85	80	80	80
凝固浴液之溫度(°C)	2	2	2	-3	2	2	2
凝固拉伸	1.2	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
乾燥拉伸	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
撿取前之張力(cN/dtex)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03
聚酮纖維物性							
纖維之極限粘度(dI/g)	3.0	3.2	3.1	3.1	3.0	2.9	2.9
結晶度(%)	97	97	98	97	98	97	95
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.323	1.324	1.322	1.324	1.323	1.322	1.322
熱收縮率(%)	1.5	1.8	1.6	1.9	1.8	1.7	0.5
最大熱收縮應力(cN/dtex)	0.61	0.62	0.67	0.69	0.70	0.65	0.21
纖維度(dtex)	61.1	53.3	54.4	54.4	60.7	60.8	60.9
強度(cN/dtex)	17.9	18.7	18.0	19.5	19.7	19.0	18.1
伸度(%)	4.9	5.1	5.0	4.6	4.6	5.3	5.1
彈性率(cN/dtex)	467	469	454	485	476	478	467
單紗膠著率(%)	2	4	12	6	6	0	6
油劑附著量(%)	1.5	1.6	1.5	1.6	1.5	1.8	1.5
纖維-纖維間動摩擦係數	2.1	1.9	2.3	2.2	2.4	1.6	2.5
捻紗繩、處理繩物性							
捻紗繩強度(cN/dtex)	13.4	13.7	12.6	14.0	14.9	14.8	13.4
處理繩強度(cN/dtex)	13.7	13.9	12.7	14.1	15.0	14.8	13.3
處理繩之熱收縮率(%)	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.6	0.3
強度保持率(%)	60	61	59	63	61	61	62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

A7  
B7

五、發明說明(48)

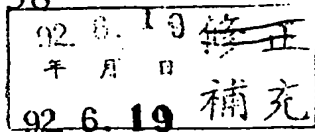
表 2

溶劑	比較例1 ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	比較例2 ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	比較例3 ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液	比較例4 ZnCl <sub>2</sub> 水溶液	比較例5 (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
金屬鹽重量比	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 86.7/13.3	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5	-	-
金屬鹽濃度(重量%)	75	62	62	75	-
聚酮之極限粘度(dl/g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
聚酮之分子重量分布	3.0	6.2	3.0	3.0	3.0
聚酮之Pd含量(ppm)	30	52	30	30	30
聚酮濃度(重量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	6.5
相分離溫度(°C)	無	不明確	35	無	無
押出溫度(°C)	80	80	100	80	25
凝固浴液之溫度(°C)	2	2	85	25	25
凝固拉伸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
乾燥拉伸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
捲取前之張力(cN/dtex)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
纖維物性					
纖維之極限粘度(dl/g)	2.7	2.8	3.1	3.2	3.4
結晶度(%)	95	95	95	95	95
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.292	1.293	1.292	1.274	1.256
熱收縮率(%)	3.1	3.1	3.2	3.1	3.2
最大熱收縮應力(cN/dtex)	0.81	0.84	0.91	0.8	0.8
織度(dtex)	70.2	70.5	70.2	71	75
強度(cN/dtex)	12.3	14.7	14.5	13.2	9.2
伸度(%)	5.0	4.8	4.9	4.8	5.0
彈性率(cN/dtex)	290	270	290	270	240
單紗膠著率(%)	26	80	6	34	2
油劑附著量(%)	1.6	1.6	1.6	1.5	1.4
纖維-纖維間動摩擦係數	2.2	2.4	2.2	2.2	2.1
捻紗繩、處理繩物性					
捻紗繩強度(cN/dtex)	7.9	10.5	10.6	8.2	6.4
捻紗繩強度(cN/dtex)	8.0	10.4	10.6	8.1	6.4
處理繩強度(cN/dtex)	0.6	0.5	0.5	1.1	1.2
強度保持率(%)	48	51	50	50	42

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 第 91103661 號補充實施例

(實施例 A)

於含有鹽濃度 62 重量 % 之氯化鈣、氯化鋅及氯化鋰混合鹽之水溶液 ( 氯化鈣 / 氯化鋅 / 氯化鋰之重量比 : 48 . 4 / 35 . 5 / 16 . 1 ) 中 , 將表 1 所得之聚酮以 4 . 3 重量 % 於 30 °C 下混合 , 減壓至 1 . 3 kPa 為止。無氣泡發生後 , 依舊以減壓密閉 , 且於 85 °C 下攪拌 2 小時則可取得均勻且透明的聚酮溶液。此聚酮溶液之相分離溫度為 20 °C。將所得之聚酮溶液通過 20  $\mu$ m 之過濾器後 , 由具有 50 個直徑 0 . 15 mm 孔穴之噴紗嘴 , 使用柱塞型擠壓機 , 以 80 °C、5 m / 分之速度擠壓 , 通過空氣間隙長 10 mm , 且就其原樣於凝固浴 ( 凝固浴液 : 2 °C 之水 ) 中通過後 , 以 6 m / 分之速度使用第一納爾遜 ( Nelson ) 輥予以拉起 ( 凝固拉伸 = 1 . 0 )。其次。於第一納爾遜輥上吹水洗淨 , 再通過 1 % 鹽酸浴且以 6 m / 分之速度使用第二納爾遜輥拉起後 , 於第二納爾遜輥上吹水洗淨 , 且通過 220 °C 之熱板上乾燥後 , 以 5 . 4 m / 分捲取 ( 乾燥拉伸 = 1 . 0 )。將此纖維 , 以 225 °C、240 °C、250 °C、257 °C 慢慢提高溫度進行 5 段延拉後 , 附著整理劑 ( 油酸山梨糖醇酐酯 / 聚環氧乙烷 10 莫耳加成蓖麻油酯 / 雙酚 A 月桂酸酯 / 聚環氧乙烷硬化蓖麻油順丁烯二酸酯 / 聚醚 ( 環氧丙烷 / 環氧乙烷 = 35 / 65 : 分子量 20000 ) / 硬脂基磺酸鈉 / 二辛基磷酸鈉 = 30 / 30 / 20 / 13 / 5 / 1 / 1 (

重量比) )，且以張力  $0.1 \text{ N/dtex}$  捲繞，取得聚酮纖維（表 A）。又，此纖維之截面以光學顯微鏡和掃描型電子顯微鏡觀察時，為不顯示皮芯構造的均質構造。此纖維為高強度、高彈性率，並且耐熱性、尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。又，此纖維中之 P d 含量為 25 ppm、Z n 量為 12 ppm。

（實施例 B）

除了令熱拉伸為  $225^\circ\text{C}$ 、6.55 倍， $240^\circ\text{C}$ 、1.45 倍， $250^\circ\text{C}$ 、1.35 倍， $257^\circ\text{C}$ 、1.25 倍以外，其他根據實施例 2 相同之條件，取得聚酮纖維。尚，聚酮溶液之相分離溫度為  $12^\circ\text{C}$ 。所得聚酮纖維之物性示於表 A。此纖維為高強度、高彈性率，並且尺寸安定性、耐疲勞性及加工性均優良。

表 A

	實施例 A	實施例 B
溶劑	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /LiCl 水溶液	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 水溶液
金屬鹽重量比	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> /LiCl 35.5/48.1/16.1	ZnCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> 35.5/64.5
金屬鹽濃度(重量%)	62	62
聚酮之極限粘度(dl/g)	9.9	7.0
聚酮之分子量分佈	4.2	2.3
聚酮之Pd含有量(ppm)	5	5
聚酮濃度(重量%)	4.3	6.5
相分離溫度(℃)	20	30
押出溫度(℃)	80	80
凝固浴液之溫度(℃)	2	2
凝固拉伸	1.0	1.0
乾燥拉伸	1.0	1.0
捲取前之張力(cN/dtex)	0.1	0.1
聚酮纖維物性		
纖維之極限粘度(dl/g)	6.8	3.2
結晶定向度(%)	99	94
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.35	1.300
熱收縮率(%)	2.3	0.8
最大熱收縮應力(cN/dtex)	0.65	0.50
纖度(dtex)	50.4	62.3
強度(cN/dtex)	20.0	16.7
伸度(%)	4.1	7.9
彈性率(cN/dtex)	800	372
單紗膠著率(%)	3	4
油劑附著量(%)	1.8	1.6
纖維-纖維間動摩擦係數	1.8	2.0
捻紗繩、處理繩物性		
捻紗繩強度(cN/dtex)	14.8	12.3
處理繩強度(cN/dtex)	14.7	12.6
處理繩之熱收縮率(%)	0.6	0.2
強度保持率(%)	64	64

92.6.19 修正  
年 月 日 補充

A8  
B8  
C8  
D8

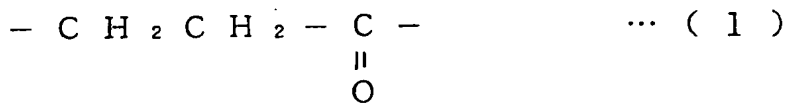
## 六、申請專利範圍

第91103661號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國92年6月19日修正

1. 一種聚酮纖維，其為由全重覆單位之97%以上的下述式(1)所示之酮單位所構成，且滿足下記(a)~(e)之要件者，(a)極限粘度為2~7 dl/g，(b)結晶定向度為90~99.9%，(c)密度為1.300~1.350 g/cm<sup>3</sup>，(d)彈性率為200~800 cN/dtex，且(e)熱收縮率為-1~3%；



2. 如申請專利範圍第1項記載之聚酮纖維，其中最大熱收縮應力為0.01~0.7 cN/dtex。

3. 如申請專利範圍第1或2項記載之聚酮纖維，其中密度為1.310~1.350 g/cm<sup>3</sup>。

4. 如申請專利範圍第1或2項記載之聚酮纖維，其中下述式所示之單紗膠著率為0~20%：

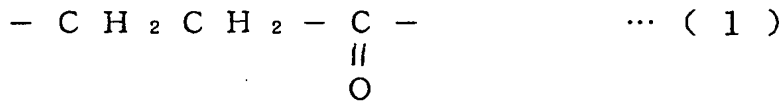
$$\text{單紗膠著率}(\%) = \{1 - (\text{表觀單紗數} / \text{單紗數})\} \times 100$$

5. 如申請專利範圍第1或2項記載之聚酮纖維，其中纖維-纖維間動摩擦係數為0.1~2.7。

## 六、申請專利範圍

6 . 如申請專利範圍第 5 項記載之聚酮纖維，其中於纖維表面相對於纖維重量附著 0 . 5 ~ 3 . 5 重量 % 之整理劑。

7 . 一種聚酮溶液，其為由全重覆單位之 9 7 % 以上的下述式 ( 1 ) 所示之酮單位所構成，且分子量分佈為 1 ~ 6，P d 量為 0 ~ 5 0 p p m 以下之聚酮及溶解聚酮之溶劑所構成，於 0 ~ 1 5 0 °C 溫度範圍中具有相分離溫度；



8 . 如申請專利範圍第 7 項記載之聚酮溶液，其中溶液為含有由鋅鹽、鈣鹽、鋰鹽及硫代氰酸鹽中所選出至少一種金屬鹽之水溶液。

9 . 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中溶液中之金屬鹽濃度為 1 5 ~ 7 7 重量 %。

1 0 . 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中溶液除了前述金屬鹽以外，並且，含有 0 . 1 ~ 6 0 重量 % 範圍的相對於 5 0 °C 水溶解有 1 重量 % 以上之鹽。

1 1 . 如申請專利範圍第 9 項記載之聚酮溶液，其中溶液除了前述金屬鹽以外，並且，含有 0 . 1 ~ 6 0 重量 % 範圍的相對於 5 0 °C 水溶解有 1 重量 % 以上之鹽。

1 2 . 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中



## 六、申請專利範圍

溶液為含有氯化鋅及氯化鈣之水溶液，氯化鋅和氯化鈣之重量比為  $2.9 / 7.1 \sim 4.4 / 5.6$ ，氯化鋅及氯化鈣之合計金屬鹽濃度為  $5.8 \sim 6.4$  重量%。

1.3. 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中溶液為含有氯化鋅、氯化鈣及氯化鋰之水溶液，氯化鋅與氯化鈣及氯化鋰之合計重量比為  $2.9 / 7.1 \sim 4.4 / 5.6$ ，氯化鈣與氯化鋰之重量比為  $4.9 / 5.1 \sim 9.1 / 9$ ，氯化鋅、氯化鈣及氯化鋰之合計金屬鹽濃度為  $5.8 \sim 6.4$  重量%。

1.4. 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中溶液為含有氯化鋅、氯化鈣及硫代氰酸鈣之水溶液，氯化鋅和氯化鈣及硫代氰酸鈣之合計重量比為  $2.9 / 7.1 \sim 4.4 / 5.6$ ，氯化鈣和硫代氰酸鈣之重量比為  $7.6 / 2.4 \sim 9.9.5 / 0.5$ ，氯化鋅、氯化鈣及硫代氰酸鈣之合計金屬鹽濃度為  $5.8 \sim 6.4$  重量%。

1.5. 如申請專利範圍第 8 項記載之聚酮溶液，其中溶液為含有氯化鋅及硫代氰酸鈣之水溶液，氯化鋅和硫代氰酸鈣之重量比為  $3.2 / 6.8 \sim 4.9 / 5.1$ ，氯化鋅及硫代氰酸鈣之合計金屬鹽濃度為  $5.7 \sim 6.5$  重量%。

1.6. 如申請專利範圍第 7 ~ 1.5 項中任一項記載之聚酮溶液，其中聚酮溶液中之聚酮濃度為  $1 \sim 4.0$  重量%。

1.7. 一種聚酮纖維之製造方法，其特徵為令如申請專利範圍第 7 ~ 1.6 項任一項記載之聚酮溶液為比相分離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 六、申請專利範圍

溫度更高之溫度，其次於比相分離溫度更低溫度之凝固浴中押出形成纖維狀物後，由該纖維狀物中將一部分或全部溶解聚酮之溶劑除去，經延拉後、予以捲取。

18. 一種聚酮纖維之製造方法，其特徵為令如申請專利範圍第7～16項任一項記載之聚酮溶液為比相分離溫度更高之溫度，其次於比相分離溫度更低溫度之凝固浴中押出形成纖維狀物後，以凝固拉伸0.2～2拉起，其後由該纖維狀物中將一部分或全部溶解聚酮之溶劑除去，或一邊除去、一邊以乾燥拉伸0.5～1.5乾燥，且延拉後將所得之纖維予以捲取。

19. 如申請專利範圍第17或18項記載之聚酮纖維之製造方法，其為於延拉終了後，以0.005～0.5 cN/dtex之張力予以捲取。

20. 如申請專利範圍第17或18項記載之聚酮纖維之製造方法，其為將延拉後所得之纖維，再以100～280℃熱處理後，或一邊熱處理、一邊以0.005～0.5 cN/dtex之張力予以捲取。

21. 一種捻紗繩，其為由如申請專利範圍第1～4項任一項記載之聚酮纖維所構成的捻紗繩，且於下述式所示捻轉係數K為1000～30000之範圍進行捻紗：

$$K = Y \times D^{0.5}$$

(式中，Y為捻紗繩每1m之捻轉數(T/m)，D為捻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

紗繩之總織度 ( d t e x ) ) 。

2 2 . 一種聚酮纖維處理繩，其為對如申請專利範圍第 2 1 項記載之捻紗繩，附著間苯二酚－甲醛－乳膠樹脂。

2 3 . 一種纖維強化複合材料，其為含有如申請專利範圍第 1 ～ 4 項中任一項記載之聚酮纖維。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項記載之纖維強化複合材料，其中纖維強化複合材料為輪胎、皮帶或建材之任一種。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂